

②特許公報 (B2)

平4-44720

③Int.Cl.*

G 21 K 4/00

識別記号

庁内整理番号

N 8805-2C

④⑤公告

平成4年(1992)7月22日

発明の数 1 (全11頁)

⑥発明の名称 放射線像変換方法

⑦特 願 昭58-14189

⑧公 願 昭59-139000

⑨出 願 昭58(1983)1月31日

⑩昭59(1984)8月9日

⑪発明者 荒川 哲 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フィルム
株式会社内

⑫発明者 山崎 久 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フィルム
株式会社内

⑬発明者 山崎 喜久男 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フィルム
株式会社内

⑭発明者 松田 照美 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フィルム
株式会社内

⑮出願人 富士写真フィルム株式
会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

⑯代理人 弁理士 柳川 泰男

審査官 町田 光信

⑰参考文献 特公 昭55-33560 (JP, B2)

①特許請求の範囲

1 被写体を透過した放射線、あるいは被検体から発せられた放射線を、輝尽性蛍光体を分散状態で含有する結合剤からなる蛍光体層を支持体上に有する放射線像変換パネルの輝尽性蛍光体に吸収させ、その後に輝尽性蛍光体を励起光で時系列的に励起することにより、該輝尽性蛍光体中に蓄積されている放射線エネルギーを輝尽発光として放出させ、この輝尽発光を光電的に読み取って電気信号を得、得られた電気信号を画像化することからなる放射線像変換方法において、放射線像変換パネルとして、その蛍光体層が、支持体側の第一蛍光体層とこの第一蛍光体層の上に設けられた第二蛍光体層とからなり、かつ第一蛍光体層に含有される輝尽性蛍光体の平均粒子径が第二蛍光体層に含有される輝尽性蛍光体の平均粒子径よりも小さいことを特徴とする放射線像変換パネルを用いる放射線像変換方法。

2 上記第一蛍光体層に含有される輝尽性蛍光体

の平均粒子径が、0.5~10μmの範囲にあり、上記第二蛍光体層に含有される輝尽性蛍光体の平均粒子径が、1~50μmの範囲にある特許請求の範囲第1項記載の放射線像変換方法。

3 上記第一蛍光体層に含有される輝尽性蛍光体の平均粒子径が、1~8μmの範囲にあり、上記第二蛍光体層に含有される輝尽性蛍光体の平均粒子径が、4~30μmの範囲にある特許請求の範囲第1項記載の放射線像変換方法。

4 上記第一蛍光体層が、少なくとも励起光の一部を吸収するように着色されている特許請求の範囲第1項記載の放射線像変換方法。

5 上記第一蛍光体層の着色が、第一蛍光体層および第二蛍光体層に含まれる各輝尽性蛍光体の励起光波長領域における平均吸収率が、その輝尽発光波長領域における平均吸収率よりも大きくなるように行なわれている特許請求の範囲第4項記載の放射線像変換方法。

6 上記第一蛍光体層および第二蛍光体層の双方

が、少なくとも励起光の一部を吸収するように着色されており、かつ第一蛍光体層の着色濃度が第二蛍光体層の着色濃度よりも高い特許請求の範囲第1項記載の放射線像変換方法。

7 上記第一蛍光体層および第二蛍光体層の双方の着色が、上記第一蛍光体層および第二蛍光体層に含まれる各輝尽性蛍光体の励起光波長領域における平均吸収率が、その輝尽発光波長領域における平均吸収率よりも大きくなるようになわれている特許請求の範囲第6項記載の放射線像変換方法。

8 上記第一蛍光体層および第二蛍光体層のうちの少なくとも一方が、二価のユーロビウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体を含有する特許請求の範囲第1項記載の放射線像変換方法。

9 上記第一蛍光体層および第二蛍光体層の双方が、二価のユーロビウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体を含有する特許請求の範囲第8項記載の放射線像変換方法。

10 上記二価のユーロビウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体が、二価のユーロビウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体である特許請求の範囲第8項もしくは第9項記載の放射線像変換方法。

発明の詳細な説明

本発明は、放射線像変換方法に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、支持体と、該支持体上に設けられた輝尽性蛍光体を分散状態で含有する結合剤からなる蛍光体層とを有する放射線像変換パネルを用いる放射線像変換方法に関するものである。

放射線像を画像として得る方法として、従来より、銀塩感光材料からなる乳剤層を有する放射線写真フィルムと増感紙（増感スクリーン）とを組合せた、いわゆる放射線写真法が利用されている。最近、上記放射線写真法に代る方法の一つとして、たとえば、米国特許第3859527号明細書および特開昭55-12145号公報などに記載されているような輝尽性蛍光体を用いる放射線像変換方法が注目されるようになつた。この放射線像変換方法は、輝尽性蛍光体を有する放射線像変換パネル（蓄積性蛍光体シート）を利用するもので、被写体を透過した放射線、あるいは被検体から発せら

れた放射線を該パネルの輝尽性蛍光体に吸収させ、そのうちに輝尽性蛍光体を可視光線および赤外線から選ばれる電磁波（励起光）で時系列的に励起することにより、該輝尽性蛍光体中に蓄積されている放射線エネルギーを蛍光（輝尽発光）として放出させ、この蛍光を光電的に読み取つて電気信号を得、得られた電気信号を画像化するものである。

上述の放射線像変換方法によれば、従来の放射線写真法による場合に比較して、はるかに少ない被曝線量で情報量の豊富な放射線画像を得ることができるという利点がある。従つて、この放射線像変換方法は、特に医療診断を目的とするX線撮影等の直接医療用放射線撮影において利用価値の非常に高いものである。

上記の放射線像変換方法に用いる放射線像変換パネルは、基本構造として、支持体と、その片面に設けられた蛍光体層とからなるものである。なお、この蛍光体層の支持体とは反対側の表面（支持体に面していない側の表面）には一般に、透明な保護膜が設けられていて、蛍光体層を化学的な変質あるいは物理的な衝撃から保護している。

蛍光体層は、輝尽性蛍光体と、これを分散状態で含有する結合剤からなるものであり、この輝尽性蛍光体は、X線などの放射線を吸収したのち、可視光線、赤外線などの電磁波の照射を受けると発光（輝尽発光）を示す性質を有するものである。従つて、被写体を透過した、あるいは被検体から発せられた放射線は、その放射線量に比例して放射線像変換パネルの蛍光体層に吸収され、放射線像変換パネル上には被写体あるいは被検体の放射線像が放射線エネルギーの蓄積像として形成される。この蓄積像は、可視光線、赤外線などの電磁波（励起光）で励起することにより輝尽発光（蛍光）として放射させることができ、この輝尽発光を光電的に読み取つて電気信号に変換することにより放射線エネルギーの蓄積像を画像化することが可能となる。

放射線像変換方法は、上述のように非常に有利な画像形成方法であるが、この方法に用いられる放射線像変換パネルも従来の放射線写真法に用いられる増感紙と同様に、感度の高いこと、および画像特性（鮮銳度、粒状性など）が優れたものであることが望まれる。

放射線像変換パネルにおいて、感度および画像特性を決定する要因の一つとして該パネルに用いられる輝尽性蛍光体の粒子径を挙げることができる。すなわち、一般に、放射線像変換パネルに用いられる輝尽性蛍光体の粒子径が大きいほど得られる感度は向上するが、一方画像特性は低下する傾向にある。逆に、輝尽性蛍光体の粒子径が小さいほど得られる画像特性は向上するが、一方感度は低下する傾向にある。

本発明は、上記の理由に基づいて、感度が高く、かつ画像特性の優れた、特に鮮銳度の優れた画像を与える放射線像変換パネルを用いる放射線像変換方法を提供することをその目的とするものである。

上記の目的は、支持体と、この支持体上に設けられた輝尽性蛍光体を分散状態で含有する結合剤からなる蛍光体層とを有する放射線像変換パネルにおいて、該蛍光体層が、支持体側の第一蛍光体層とこの第一蛍光体層の上に設けられた第二蛍光体層とからなり、かつ第一蛍光体層に含有される輝尽性蛍光体の平均粒子径が第二蛍光体層に含有する輝尽性蛍光体の平均粒子径よりも小さいことを特徴とする本発明の放射線像変換パネルを用いる放射線像変換方法により達成することができる。

なお、本発明において輝尽性蛍光体の平均粒子径とは、重量平均による平均粒子径を意味する。

次に本発明を詳しく説明する。

本発明は、放射線像変換パネルの支持体上に設けられる蛍光体層を二層から構成し、それらの蛍光体層において、支持体側の第一蛍光体層に含有される輝尽性蛍光体の平均粒子径を、第一蛍光体層の上に設けられた第二蛍光体層に含有される輝尽性蛍光体の平均粒子径よりも小さくすることにより、放射線像変換パネルに対し、感度を低下させることなく、得られる画像の画質、特に鮮銳度の向上を実現するものである。

すなわち、放射線像変換パネルにおける鮮銳度の低下は、パネルの表面（第二蛍光体層表面もしくはその上に保護膜が設けられている場合には保護膜表面）から入射した励起光が、支持体に向かうにつれて散乱などによって広がることにより生じる。また、励起光の広がりは、蛍光体層と支持体との境界面における反射によつても生じる。こ

のような励起光の広がりによる鮮銳度の低下は、本発明に従つて支持体側の第一蛍光体層に含まれる輝尽性蛍光体の平均粒子径を小さなものとすることにより防止することができる。このことは、粒子径の小さな蛍光体粒子を多数含む第一蛍光体層においては、第一蛍光体層に入射した励起光あるいは支持体との境界面で反射した励起光を狭い範囲で多重散乱させることができ、従つて、励起光の平均自由行程を短くすることができるためと考えられる。

そして、この第一蛍光体層の上に平均粒子径の相対的に大きな蛍光体粒子を含む第二蛍光体層を設けることにより、粒子径の大きな蛍光体粒子に起因する感度の向上と粒子径の小さな蛍光体粒子に起因する画像特性の向上とを同時に効果的に達成することができるものである。また、上記二層の蛍光体層の層厚をそれぞれ変化させることにより、得られる放射線像変換パネルの感度および画像特性のバランスを変化させることが可能となるものである。

従つて本発明は、従来の放射線像変換パネルと感度を同一とした場合において鮮銳度の著しく向上した放射線像変換パネルを用いる放射線像変換方法を提供するものである。また、従来の放射線像変換パネルと鮮銳度を同一とした場合において感度の顯著に向上した放射線像変換パネルを用いる放射線像変換方法を提供するものである。

さらに、本発明は、少なくとも励起光の一部を吸収するように第一蛍光体層および／または第二蛍光体層が着色された放射線像変換パネルを用いる放射線像変換方法をも提供するものである。

すなわち、蛍光体層を励起光を遮断的に吸収するような着色剤によって着色することにより、支持体と蛍光体層との境界面に向つた励起光が境界面で反射されることによる励起光の広がりを防止して、得られる画像の鮮銳度の一層の向上を可能にするものである。

以上述べたような好ましい特性を持つた本発明で用いる放射線像変換パネルの代表的な実施態様を第1図を参照しながら説明する。

第1図1～3はそれぞれ、本発明の放射線像変換パネルの例の縦断面図である。

第1図1は、支持体a、平均粒子径の相対的に小さい輝尽性蛍光体を含有する第一蛍光体層b、

平均粒子径の相対的に大きな輝尽性蛍光体を含有する第二蛍光体層b₂、および保護膜cがこの順に蓄積されている放射線像変換パネルを示す。

第1図2は、支持体a、平均粒子径の相対的に小さい輝尽性蛍光体を含有し、かつ着色されている第一蛍光体層d₁、平均粒子径の相対的に大きな輝尽性蛍光体を含有する第二蛍光体層b₂、および保護膜cがこの順に蓄積されている放射線像変換パネルを示す。

第1図3は、支持体a、平均粒子径の相対的に小さい輝尽性蛍光体を含有し、かつ着色されている第一蛍光体層d₁、平均粒子径の相対的に大きな輝尽性蛍光体を含有し、かつ着色されている第二蛍光体層b₂、および保護膜cがこの順に蓄積されている放射線像変換パネルを示す。

なお、第1図1～3のそれぞれには、放射線像変換パネルの基本的な構成が示されている。本発明で用いる放射線像変換パネルにおいては上記の構成に限定されるものではなく、たとえば、任意の層と層との間に下塗り層を設けるなど種々の構成を有する放射線像変換パネル可能である。

上記のような構成を有する本発明で用いる放射線像変換パネルは、たとえば、次に述べるような方法により製造することができる。

本発明において使用する支持体は、従来の放射線写真法における増感紙の支持体として用いられている各種の材料から任意に選ぶことができる。そのような材料の例としては、セルロースアセテート、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、トリアセテート、ポリカーボネートなどのプラスチック物質のフィルム、アルミニウム箔、アルミニウム合金箔などの金属シート、通常の紙、パライタ紙、レジンコート紙、二酸化チタンなどの顔料を含有するピグメント紙、ポリビニルアルコールなどをサイングした紙などを挙げることができる。ただし、放射線像変換パネルの情報記録材料としての特性および取扱いなどを考慮した場合、本発明において特に好ましい支持体の材料はプラスチックフィルムである。このプラスチックフィルムにはカーボンプラックなどの光吸収性物質が練り込まれていてもよく、あるいは二酸化チタンなどの光反射性物質が練り込まれていてもよい。前者は高鮮鋭度タイプの放射線像変換パネルに適した支持体であ

り、後者は高密度タイプの放射線像変換パネルに適した支持体である。

公知の放射線像変換パネルにおいて、支持体と蛍光体層の結合を強化するため、あるいは放射線像変換パネルとしての感度もしくは画質を向上させるために、蛍光体層が設けられる側の支持体表面にゼラチンなどの高分子物質を塗布して接着性付与層したり、あるいは二酸化チタンなどの光反射性物質からなる光反射層、もしくはカーボンプラックなどの光吸収性物質からなる光吸収層を設けることも行なわれている。本発明において用いられる支持体についても、これらの各種の層を設けることができ、それらの構成は所望の放射線像変換パネルの目的、用途などに応じて任意に選択することができる。

さらに、本出願人による特願昭57-82431号明細書に記載されているように、得られる画像の鮮鋭度を向上させる目的で、支持体の蛍光体層側の表面（支持体の蛍光体層側の表面に接着性付与層、光反射層、あるいは光吸収層などが設けられている場合には、その表面を意味する）には、凹凸が形成されていてもよい。

支持体の上には、蛍光体層が形成される。蛍光体層は、基本的には輝尽性蛍光体の粒子を分散状態で含有する結合剤からなる層である。本発明においては、蛍光体層は、第一蛍光体層と第二蛍光体層の二層から構成されている。

輝尽性蛍光体は、先に述べたように放射線を照射した後、励起光を照射すると輝尽発光を示す蛍光体であるが、実用的な面からは波長が400～800nmの範囲にある励起光によつて300～500nmの波長範囲の輝尽発光を示す蛍光体であることが望ましい。本発明で用いる放射線像変換パネルに用いられる輝尽性蛍光体の例としては、

米国特許第3859527号明細書に記載されている SrS : Ce, Sm 、 SrS : Eu, Sm 、 $\text{ThO}_2 : \text{Fr}$ 、 および $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{Eu, Sm}$ 。

特開昭55-12142号公報に記載されている $\text{ZnS : Cu, Pb, BaO} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ （ただし、 $0.8 \leq x \leq 10$ ）、および、 $\text{M}^{\text{a}}\text{O} \cdot x\text{SiO}_2 : \text{A}$ （ただし、 M^{a} は $\text{Mg, Ca, Sr, Zn, Cd}$ 、または Ba であり、 A は $\text{Ce, Tb, Eu, Tm, Pb, Tl, Bi}$ 、または Mn であり、 x は、 $0.5 \leq x \leq 25$ である）、

特開昭55-12143号公報に記載されている

(Ba_{1-x-y}、Mg_x、Ca_y) FX : aEu_{2-x} (ただし、XはClおよびBrのうちの少なくとも一つであり、xおよびyは、0 < x + y ≤ 0.6、かつxy ≠ 0であり、aは、10⁻⁶ ≤ a ≤ 5 × 10⁻⁶である)、

特開昭55-12144号公報に記載されている LnOX : xA (ただし、LnはLa、Y、Cd、およびLuのうちの少なくとも一つ、XはClおよびBrのうちの少なくとも一つ、AはCeおよびTbのうちの少なくとも一つ、そしてxは、0 < x < 0.1である)。

特開昭55-12145号公報に記載されている (Ba_{1-x}、M²⁺_x) FX : yA (ただし M²⁺ は Mg、Ca、Sr、Zn、およびCdのうちの少なくとも一つ、XはCl、Br、およびIのうちの少なくとも一つ、AはEu、Tb、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、およびErのうちの少なくとも一つ、そしてxは 0 ≤ x ≤ 0.6、yは、0 ≤ y ≤ 0.2である)、

などを挙げることができる。

なお、本発明に用いられる輝尽性蛍光体は上述の蛍光体に限られるものではなく、放射線を照射したのちに励起光を照射した場合に輝尽発光を示す蛍光体であればいかなるものであってもよい。

ただし、本発明の特徴的な要件である輝尽性蛍光体の平均粒子径は、画像特性の点から、支持体上の第一蛍光体層に含有される輝尽性蛍光体の平均粒子径が、この第一蛍光体層上に設けられる第二蛍光体層に含有される輝尽性蛍光体の平均粒子径よりも小さくなるようにする必要がある。

従つて、第一蛍光体層および第二蛍光体層中の輝尽性蛍光体の平均粒子径は、それぞれ0.5～10μmおよび1～50μmの範囲にあることが好ましい。そして、両者の平均粒子径の差が2μm以上であることが好ましく、さらに、第一蛍光体層および第二蛍光体層中に輝尽性蛍光体の平均粒子径を、それぞれ1～8μmおよび4～30μmの範囲とすることが特に好ましい。

また蛍光体層の結合剤の例としては、ゼラチン等の蛋白質、デキストラン等のポリサクカライド、またはアラビアゴムのような天然高分子物質；および、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ニトロセルロース、エチセルロース、塩化ビニリデン・塩化ビニルコポリマー、ポリメチルメタクリート、塩化ビニル・酢酸ビニルコポリ

マー、ポリウレタン、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルアルコール、線状ポリエステルなどような合成高分子物質などにより代表される結合剤を挙げることができる。このような結合剤のなかで特に好ましいものは、ニトロセルロース、線状ポリエステル、およびニトロセルロースと線状ポリエステルとの混合物である。

第一蛍光体層は、たとえば、次のような方法により支持体上に形成することができる。

10 まず上記の輝尽性蛍光体と結合剤とを適当な溶剤に添加し、これを充分に混合して、結合剤溶液中に蛍光体粒子が均一に分散した塗布液を調製する。

塗布液調製用の溶剤の例としては、メタノール、エタノール、n-ブロバノール、n-ブタノールなどの低級アルコール；メチレンクロライド、エチレンクロライドなどの塩素原子含有炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；酢酸メチル、酢酸

20 エチル、酢酸ブチルなどの低級脂肪酸と低級アルコールとのエステル；ジオキサン、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのテーテル；そして、それらの混合物を挙げることができる。

25 塗布液における結合剤と輝尽性蛍光体との混合比は、目的とする放射線換換バネルの特性、蛍光体の種類などによって異なるが、一般には結合剤と蛍光体との混合比は、1:1乃至1:100(重量比)の範囲から選ばれ、好ましくは1:8乃至1:40(重量比)の範囲から選ばれる。

なお、塗布液には、該塗布液中における蛍光体の分散性を向上させるための分散剤、また、形成後の蛍光体層中における結合剤と蛍光体との間の結合力を向上させるための可塑剤などの種々の添

35 加剤が混合されていてもよい。そのような目的に用いられる分散剤の例としては、フタル酸、ステアリン酸、カプロン酸、親油性界面活性剤などを挙げることができる。そして可塑剤の例としては、磷酸トリフェニル、磷酸トリクレジル、磷酸ジフェニルなどの磷酸エルテル；フタル酸ジエチル、フタル酸ジメトキシエチルなどのフタル酸エルテル；グリコール酸エチルフタリルエチル、グリコール酸ブチルフタリルブチルなどのグリコール酸エステル；そして、トリエチレングリコール

とアジピン酸とのポリエステル、ジエチレングリコールとコハク酸とのポリエスチルなどのポリエチレングリコールと脂肪族二塩基酸とのポリエスチルなどを挙げることができる。

上記のようにして調整された蛍光体と結合剤を含有する塗布液を、次に、支持体の表面に均一に塗布することにより塗布液の塗膜を形成する。この塗布操作は、通常の塗布手段、たとえば、ドクターブレード、ロールコーティング、ナイフコーティングなどを用いることにより行なうことができる。

ついで、形成された塗膜を徐々に加熱することにより乾燥して、支持体上への蛍光体層の形成を完了する。第一蛍光体層の層厚は、目的とする放射線像変換パネルの特性、蛍光体の種類、結合剤と蛍光体との混合比などによって異なるが、通常は20μm乃至500μmとする。

なお、第一蛍光体層は、必ずしも上記のように支持体上に塗布液を直接塗布して形成する必要はない、たとえば、別に、ガラス板、金属板、プラスチックシートなどのシート上に塗布液を塗布し乾燥することにより蛍光体層を形成した後、これを、支持体上に押圧するか、あるいは接着剤を用いるなどして支持体と第一蛍光体層とを接合してもよい。

さらに、第一蛍光体層は前述のように得られる画像の鮮鋭度を向上させる目的で、励起光を選択的に吸収するような着色剤によって着色されていてもよい。

本発明で用いる放射線像変換パネルにおいて使用される着色剤は、少なくとも励起光の一部を吸収することのできる着色剤であることが必要がある。好ましくは、第一蛍光体層および第二蛍光体層に含まれる各輝尽性蛍光体の励起光波長領域における平均吸収率が、該各輝尽性蛍光体の輝尽発光波長領域における平均吸収率よりも大きいような吸収特性を有する着色剤である。すなわち、得られる画像の鮮鋭度の点から、放射線像変換パネルの第一蛍光体層および第二蛍光体層に含まれる各輝尽性蛍光体の励起光波長領域における平均吸収率は、できるだけ大きい方がよい。一方、感度の点から上記各輝尽性蛍光体の輝尽発光波長領域における平均吸収率はできるだけ小さい方がよい。

従つて、好ましい着色剤は放射線像変換パネル

に使用される輝尽性蛍光体の種類によって変動するものである。前記のように、本発明で用いる放射線像変換パネルに使用される蛍光体としては、実用的な面からは波長が400~800nmの範囲にある励起光によって300~500nmの波長範囲の輝尽発光を示す蛍光体であることが望ましい。このような輝尽性蛍光体に対しては、励起光波長領域における平均吸収率が輝尽発光波長領域における平均吸収率よりも大きくなり、かつ、両者の差ができるだけ大きくなるように、青色乃至緑色の着色剤が使用される。

本発明において使用する青色乃至緑色の着色剤の例としては、特開昭55-163500号公報に開示されているような着色剤、すなわち例えば、ザボン15 フアストブルー-3G(ヘキスト社製)、エストロールブルーブルー-N-3RL(住友化学社製)、スマアクリルブルー-F-CSL(住友化学社製)、D&Cブルー-Na1(ナショナルアニリン社製)、スピリットブルー(保土谷化学社製)、オイルブルー-Na603 20(オリエント社製)、キトンブルー-A(チバガイギー社製)、アイゼンカチロンブルー-GLH(保土谷化学社製)、レイクブルー-A.F.H(協和産業社製)、ローダリングブルー-6GX(協和産業社製)、ブリモミアニン6GX(稻畠産業社製)、ブリルアシッドグリーン6BH(保土谷化学社製)、シアニンブルー-BNRS(東洋インク社製)、ライオノルブルーSL(東洋インク社製)等の有機系着色剤；および群青、コバルトブルー、セルリアンブルー、酸化クロム、 TiO_2 - ZnO - CoO - NiO 系顔料等の無機系着色剤を挙げることができる。

また、本出願人に特願昭55-171545号明細書に記載されているようなカラーインデックスNo 24411、23160、74180、74200、22800、23150、23155、24401、14880、15050、15706、15707、35 17941、74220、13425、13361、13420、11836、74140、74380、74350、および74460などの有機系金属錯塩着色剤も挙げることができる。

これらの青色乃至緑色の着色剤のうちで、得られる画像の粒状性およびコントラストなどの点から、後者の特願昭55-171545号明細書に記載されているような、励起光よりも長波長領域に発光を示さない有機系金属錯塩着色剤が特に好ましい。

次に第一蛍光体層の上には第二蛍光体層が形成される。

第二蛍光体層は、前述の輝尽性蛍光体、結合剤および塗布液調製用の溶剤、あるいは任意に添加される分散剤、可塑剤等の添加剤を用いて、上記と同様の方法により形成される。従つて、第二蛍光体層の形成において使用される輝尽性蛍光体、結合剤、溶剤などに特に制限はなく、第一蛍光体層の形成において使用されたものと同一であつてもよいし、あるいは異なるついててもよい。

ただし、感度の点から、前述のように第二蛍光体層に含有される輝尽性蛍光体の平均粒子径は、第一蛍光体層に含有される輝尽性蛍光体の平均粒子径よりも大きくなければならない。

第二蛍光体層の形成のための塗布液における結合剤と輝尽性蛍光体との混合比、およびその層厚の第一蛍光体層について先に記載された範囲から任意に選ばれる。好ましくは、第一蛍光体層と第二蛍光体層との層厚比は1:9乃至9:1の範囲から選ばれる。

また、得られる画像の鮮銳度をさらに一層向上させる目的で、前述のように第一蛍光体層が着色されている場合には、第二蛍光体層も励起光を選択的に吸収するような着色剤によって着色されていてもよい。すなわち、第一蛍光体層および第二蛍光体層の両層が、前述のような着色剤によって着色されていてもよい。

ただし、上記の場合において、感度の点から、放射線像変換パネル表面側から入射した励起光が着色された第二蛍光体層によって吸収されることにより、第二蛍光体層および第一蛍光体層中の輝尽性蛍光体から発せられる蛍光（輝尽発光）が低下することをできるだけ避けるために、第二蛍光体層は、第一蛍光体層の着色濃度よりも低い濃度で着色されなければならない。

なお、第二蛍光体層を直接第一蛍光体層上に塗布形成する場合には、第一蛍光体層の表面を溶解させることがないように、その結合剤および溶剤は、先に第一蛍光体層の形成において用いたものとは異なるものを用いるのが好ましい。

また、支持体上への蛍光体層の形成は、第一蛍光体層および第二蛍光体層を順に塗布形成する方法以外に、たとえば、上記二層を同時に塗布形成することによつても行なうことができる。

上記のような構造法により、支持体、第一蛍光体層および第二蛍光体層からなる本発明で用いる

放射線像変換パネルを製造することができる。

通常の放射線像変換パネルにおいては、支持体に接する側とは反対側の蛍光体層の表面に、蛍光体層を物理的および化学的に保護するための透明な保護膜が設けられている。このような透明保護膜は、本発明で用いる放射線像変換パネルについても設置することが好ましい。

透明保護膜は、たとえば、酢酸セルロース、二トロセルロースなどのセルロース誘導体；あるいはポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリカーボネート、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニルゴリマーなどの合成高分子物質のような透明な高分子物質を適当な溶媒に溶解して調製した溶液を15 蛍光体層の表面に塗布する方法により形成することができる。あるいはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、塩化ビニリデン、ポリアミドなどから別に形成した透明な薄膜を蛍光体層の表面に適当な接着剤を用いて接着するなどの方法に20 よつて形成することができる。このようにして形成する透明保護膜の膜厚は、約3乃至20μmとするのが望ましい。

次に本発明の実施例および比較例を記載する。ただし、これらの各例は本発明を制限するもので25 はない。

【実施例 1、2】

平均粒子径が異なる三種類の輝尽性の二価のユーロビウム賦活沸化臭化バリウム蛍光体(BaFBr: Eu²⁺)、すなわち、平均粒子径がそれ30 ぞれ、約45μm(蛍光体Ⅰ)、約8μm(蛍光体Ⅱ)、約14μm(蛍光体Ⅲ)の三種類の輝尽性蛍光体を用意した。

蛍光体Ⅰ、ⅡおよびⅢの粒子径分布を、第2図の1~3に示す。

35 放射線像変換パネルの製造

蛍光体Ⅰとポリウレタンとの混合物にトルエンおよびエタノールを添加して、蛍光体粒子を分散状態で含有する分散液を調製した。次に、この分散液に焼成トリクレジルを添加したのち、プロペテミキサーを用いて充分に搅拌混合して、蛍光体粒子が均一に分散し、結合剤と蛍光体との混合比が1:20(重量比)かつ粘度が25~35PS(25℃)の塗布液を調製した。

次に、ガラス板上に水平に置いたカーボン練り

込みポリエチレンテレフタレートフィルム（支持体、厚み：250μm）、その上に塗布液をドクターブレードを用いて均一に塗布した。そして塗布後に、塗膜が形成された支持体を乾燥器内に入れ、この乾燥器の内部の温度を25°Cから100°Cに徐々に上昇させて、塗膜の乾燥を行なつた。このようにして、支持体上に層厚が約150μmの蛍光体層（第一蛍光体層）を形成した。

次いで、蛍光体Ⅱもしくは蛍光体Ⅲのいずれかと線状ポリエスチル樹脂との混合物にメチルエチルケトンを添加し、さらに硝化度11.5%のニトロセルロースを添加して蛍光体粒子を分散状態で含有する分散液を調製した。次に、この分散液に磷酸トリクリジル、n-ブタノール、そしてメチルエチルケトンを添加したのち、プロペラミキサーを用いて充分に攪拌混合して、蛍光体粒子が均一に分散し、結合剤と蛍光体との混合比が1:20（重量比）かつ粘度が25~35PS(25°C)の塗布液を調製した。

先に形成した第一蛍光体層の上に上述と同様の操作によりこの塗布液を塗布して、層厚が約150μmの蛍光体層（第二蛍光体層）を形成した。

第二蛍光体層の上にポリエチレンテレフタレートの透明フィルム（厚み：12μm、ポリエスチル系接着剤が付与されているもの）を接着剤層側を下に向けて置いて接着することにより、透明保護膜を形成し、支持体、第一蛍光体層、第二蛍光体層および透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

以上により、第1表に示すような蛍光体層の構成を有する放射線像変換パネルを製造した。

第 1 表

第一蛍光体層		第二蛍光体層
実施例 1	蛍光体Ⅰ	蛍光体Ⅱ
実施例 2	蛍光体Ⅰ	蛍光体Ⅲ

さらに各実施例において、第二蛍光体層の層厚を50~300μmの範囲で変化させることにより、第二蛍光体層の異なる種々の放射線像変換パネルを製造した。

【比較例 1~3】

実施例1において、第一蛍光体層を設けることなく、第二蛍光体層と同等の構成を有する蛍光体層を支持体上に直接設けること以外は、実施

例1の方法と同様な処理を行なうことにより、支持体、蛍光体層および透明保護膜から構成された第2表に示す放射線像変換パネルを製造した。

第2表

	蛍光体層
比較例 1	蛍光体Ⅰ
比較例 2	蛍光体Ⅱ
比較例 3	蛍光体Ⅲ

さらに各比較例において、蛍光体層の層厚を50~300μmの範囲で変化させることにより、層厚の異なる種々の放射線像変換パネルを製造した。

上記のようにして製造した各々の放射線像変換パネルを、次に記載する画像鮮銳度試験および感度試験により評価した。

15 (1) 画像鮮銳度試験

放射線像変換パネルに、船型のMTFチャートを通して管電圧80KVpのX線を照射したのち、He-Neレーザー光（波長632.8nm）で走査して蛍光体粒子を励起し、蛍光体層から放射される輝尽発光を受光器（分光感度S-5の光電子増倍管）で受光して電気信号に変換し、これを画像再生装置によって両像として再生して表示装置上に画像を得た。得られた画像の変調伝達函数（MTF）を測定し、これを空間周波数2サイクル/mmの値（%）で表示した。

(2) 感度試験

放射線像変換パネルに、管電圧80KVpのX線を照射したのち、He-Neレーザー光（波長632.8nm）で走査して蛍光体粒子を励起し、蛍光体層から放射される輝尽発光を受光器（分光感度S-5の光電子増倍管）で受光してその強度を測定した。

得られた結果をまとめて第3図にグラフの形で示す。

35 第3図は、各々の放射線像変換パネルにおける相対感度と鮮銳度との関係をそれぞれ示す。

- (A) 実施例1の放射線像変換パネルにおける相対感度と鮮銳度との関係を示すグラフ
- (B) 実施例2の放射線像変換パネルにおける相対感度と鮮銳度との関係を示すグラフ
- (C) 実施例3の放射線像変換パネルにおける相対感度と鮮銳度との関係を示すグラフ
- (D) 比較例1の放射線像変換パネルにおける相対感度と鮮銳度との関係を示すグラフ
- (E) 比較例2の放射線像変換パネルにおける相対感度と鮮銳度との関係を示すグラフ
- (F) 比較例3の放射線像変換パネルにおける相対感度と鮮銳度との関係を示すグラフ

(E) 比較例 3 の放射線像変換パネルにおける相対感度と鮮鋭度との関係を示すグラフ

第3図にまとめられた測定結果から、本発明で用いる放射線像変換パネル A, B は、従来の放射線像変換パネル C~E と比較していずれも、感度が同一であれば鮮鋭度が優れており、一方、鮮鋭度が同一であれば感度が優れていることが判明した。

[実施例 3、4、比較例 4、5]

実施例 1において、第一蛍光体層および/または第二蛍光体層のそれぞれの塗布液調製時に、上記着色剤（パリファストブルー No.1605；オリエント社製）を第3表に示した比率で混合すること以外は、実施例 1 の方法と同様な処理を行なうことにより、支持体、第一蛍光体層、第二蛍光体層および透明保護膜から構成された第二蛍光体層厚の異なる種々の放射線像変換パネルを製造した。

第 3 表

	第一蛍光体層	第二蛍光体層
実施例 3	$1:2 \times 10^4$	—
実施例 4	$1:2 \times 10^4$	$1:5 \times 10^3$
比較例 4	—	$1:5 \times 10^3$
比較例 5	$1:5 \times 10^3$	$1:2 \times 10^4$

註) 第3表において蛍光体層の着色濃度は、着色剤と輝屈性蛍光体との重量混合比で表わされている。

上記のようにして製造された各々の放射線像変換パネルを、前記の画像鮮鋭度試験および感度試験により測定して得られた結果をまとめて、第4図にグラフの形で示す。なお、第4図には、実施例 1 および比較例 1 の放射線像変換パネルについての結果も示した。

第4図は、各々の放射線像変換パネルにおける相対感度と鮮鋭度との関係をそれぞれ示す。

(F) 実施例 3 の放射線像変換パネルにおける相対感度と鮮鋭度との関係を示すグラフ

(G) 実施例 4 の放射線像変換パネルにおける相

対感度と鮮鋭度との関係を示すグラフ

(H) 比較例 4 の放射線像変換パネルにおける相対感度と鮮鋭度との関係を示すグラフ

(I) 比較例 5 の放射線像変換パネルにおける相対感度と鮮鋭度との関係を示すグラフ

(J) 実施例 1 の放射線像変換パネルにおける相対感度と鮮鋭度との関係を示すグラフ

(K) 比較例 1 の放射線像変換パネルにおける相対感度と鮮鋭度との関係を示すグラフ

第4図にまとめられた測定結果から、本発明で用いる放射線像変換パネル A, F, G は、比較のための放射線像変換パネル C, H, I と比較していずれも、感度が同一であれば鮮鋭度が優れており、一方、鮮鋭度が同一であれば感度が優れていることがわかる。

図面の簡単な説明

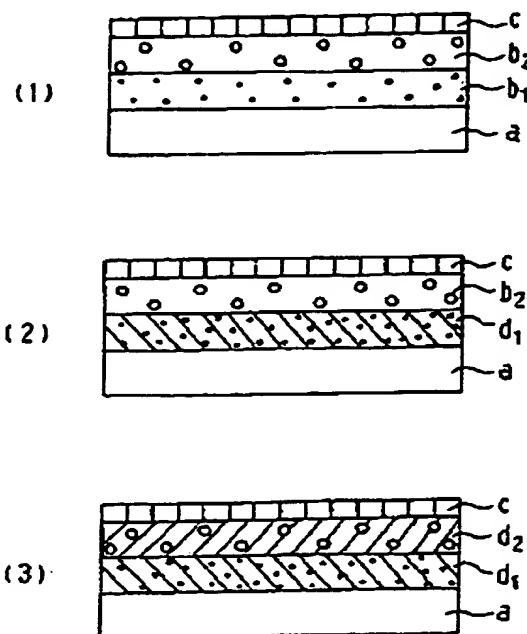
第1図の 1~3 は本発明で用いる放射線像変換パネルの縦断面図を示す。

a……支持体、b₁……第一蛍光体層、b₂……第二蛍光体層、c……保護膜、d₁……着色第一蛍光体層、d₂……着色第二蛍光体層。

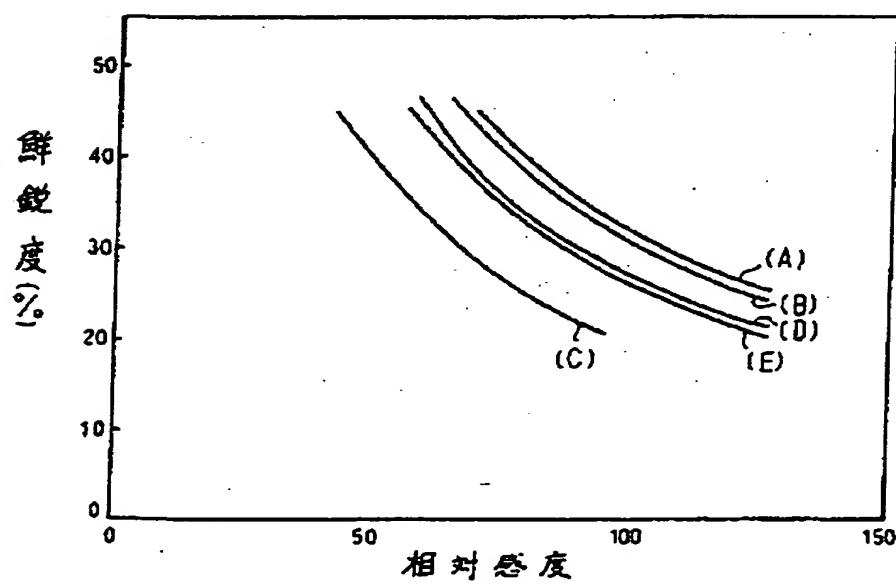
第2図は、本発明で用いる放射線像変換パネルに含有される輝屈性蛍光体の粒子径分布を示す図である。第3図は本発明で用いる放射線像変換パ

ネルにおける相対感度と鮮鋭度との関係を示すグラフ A~B、および従来の放射線像変換パネルにおける相対感度と鮮鋭度との関係を示すグラフ C~E を表わす図である。第4図は、本発明で用いる放射線像変換パネルにおける相対感度と鮮鋭度との関係を示すグラフ A, F, G、および比較のための放射線像変換パネルにおける相対感度と鮮鋭度との関係を示すグラフ C, H, I を表わす図である。

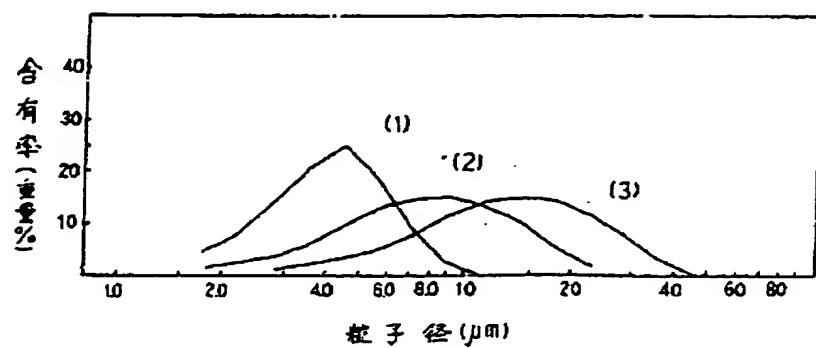
第1図



第3図



第2図



第4図

